

PCT/JP2004/012839

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

12.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 1 6 日  
Date of Application:

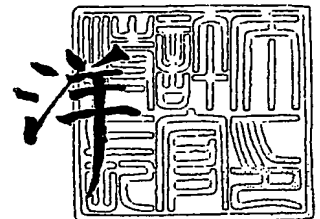
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 1 7 4 7 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 1 7 4 7 7 ]

出    願    人            宇 部 興 産 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 5 2 7 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TTP100824  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07F 7/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究  
    所内  
    【氏名】 吉清 元造  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究  
    所内  
    【氏名】 田中 康裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究  
    所内  
    【氏名】 佐藤 博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究  
    所内  
    【氏名】 町田 利一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000206  
    【氏名又は名称】 宇部興産株式会社  
    【代表者】 常見 和正  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 012254  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下式 (1) 及び (2) で表わされるシラン化合物の混合物からなる  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

## 【化 1】



## 【化 2】

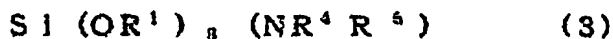


(但し、式 (1) において、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 の炭化水素基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は第 1 級アミノ基又は第 2 級アミノ基を示し、式 (2) において、 $\text{R}^3$  は炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 1～12 の炭化水素基、炭素数 1～12 の第 1 級アミノ基、炭素数 1～12 の第 2 級アミノ基を示し、 $\text{R}^3$  は同一であって異なっても良い。但し、式 (1) と (2) は同一化合物でない。)

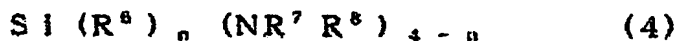
## 【請求項 2】

下式 (3) 及び (4) で表わされるシラン化合物の混合物からなる  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

## 【化 3】



## 【化 4】



(但し、(3) において、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は水素を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～12 の炭化水素基を示し、(4) において  $\text{R}^6$  は炭素数 1～12 の炭化水素基、炭素数 1～4 のアルコキシ基を示し、 $\text{R}^6$  は同一であっても異なっても良い。 $n$  は 1～2 又は 4 である。)

## 【請求項 3】

該シラン化合物が、第 1 段で、 $\text{SiX}_4$  (但し、 $\text{X}$  はハロゲンである。) で示されるテトラハロシランと  $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  (但し、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 の炭化水素基である。) で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて  $\text{XS i}(\text{OR}^1)_3$  で示されるトリアルコキシハロシランとした後、第 2 段で  $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{NH}$  (但し、 $\text{R}^9$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は水素、 $\text{R}^{10}$  は炭素数 1～12 の炭化水素基である。) で示されるアルキルアミンを反応させたものであることを特徴とする請求項 1～2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

## 【請求項 4】

該式 (1) 又は (3) で表される化合物がジエチルアミノトリエトキシシランであり、該式 (2) 又は (4) で表される化合物がビス (ジエチルアミノ) ジエトキシシランであることを特徴とする請求項 1～3 に記載の  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

## 【請求項 5】

請求項 1～4 に記載の触媒成分が含まれたことを特徴とする  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

## 【請求項 6】

[A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、

【B】有機アルミニウム化合物成分、【C】請求項1～4に記載の触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

【請求項7】

請求項5～6に記載の触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒、その触媒成分及び  $\alpha$ -オレフィンの重合方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合に用いられる  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒、その触媒成分及びその触媒を用いた  $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関するものである。

## 【背景技術】

【0002】

近年、 $\alpha$ -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする固体触媒成分、周期率表 1～3 族金属の有機金属化合物、及び電子供与体からなる高活性担持型触媒系が、特開昭 57-63310 号公報（特許文献 1）、特開昭 57-63311 号公報（特許文献 2）、特開昭 58-83016 号公報（特許文献 3）、特開昭 59-58010 号公報（特許文献 4）、特開昭 60-44507 号公報（特許文献 5）などに数多く提案されている。更に、特開昭 62-11705 号公報（特許文献 6）、特開昭 63-223008 号公報（特許文献 7）、特開昭 63-259807 号公報（特許文献 8）、特開平 2-84404 号公報（特許文献 9）、特開平 4-202505 号公報（特許文献 10）、特開平 4-370103 号公報（特許文献 11）などには、電子供与体として特定の有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。例えば、特開平 2-84404 号公報（特許文献 12）ではシクロペンチルアルキルジメトキシシランやジシクロペンチルジメトキシシランを電子供与体として用いる方法が開示されているが、この様なケイ素化合物を用いた触媒系では水素レスポンスが必ずしも良くない。また、特開昭 63-223008 号公報（特許文献 13）では水素レスポンスが良好な電子供与体として、ジ n-プロピルジメトキシシランを用いた触媒系が開示されているが、特に立体規則性面において満足しうるものではなく、 $\alpha$ -オレフィン重合体の剛性が高くないという問題があった。

【0003】

特開平 9-40714 号公報（特許文献 14）には脂肪族アミノ置換基有するアルコキシシラン化合物が提案されている。また、特開平 8-3215 号公報（特許文献 15）、特開平 8-100019 号公報（特許文献 16）、特開平 8-157519 号公報（特許文献 17）には、触媒成分として脂肪族アミノ置換基を 1 個有するアルコキシシランを用いた  $\alpha$ -オレフィンの製造法が提案されているが、特に水素レスポンスの面において必ずしも満足できる性能ではなかった。また、特開平 8-143620 号公報（特許文献 18）には、電子供与体として脂肪族アミノ置換基を 2 個有するジアルコキシシランを用いた  $\alpha$ -オレフィンの製造法が提案されているが、重合活性面、立体規則性面において必ずしも満足できる性能ではなかった。

【0004】

特開平 8-120021 号公報（特許文献 19）、特開平 8-143621 号公報（特許文献 20）、特開平 8-231663 号公報（特許文献 21）には環状アミノシラン化合物を用いる方法が開示されているが、これらの具体的に記載されている化合物を触媒成分として使用した場合、立体規則性は高いものの、水素レスポンス面においては必ずしも十分に満足できるものではなかった。

【0005】

前記の電子供与体を用いた担持型触媒系は、性能的に重合活性、立体規則性、水素レスポンスのバランス面において、必ずしも十分に満足できるものではなく、より一層の改良が求められていた。

【0006】

近年、自動車材料、家電材料を中心とした射出成形分野では、製品の薄肉化、軽量化を目的として、高溶融流動性、且つ、高剛性、高耐熱性の  $\alpha$ -オレフィン重合体のニーズが

高まっている。そのような $\alpha$ -オレフィン重合体を製造するには、重合時に水素レスポンスの高い触媒を用いることが重要である。具体的には、 $\alpha$ -オレフィン重合体の分子量を調整するために連鎖移動剤として水素を重合系に共存させることが一般的には行われている。特に、 $\alpha$ -オレフィン重合体の熔融流動性を高めるためには、水素により、分子量を低下させる必要がある。 $\alpha$ -オレフィン重合体の熔融流動性の指標としては、一般的にメルトフローレイトが用いられており、 $\alpha$ -オレフィン重合体の分子量が低くなるとメルトフローレイトが高くなるという関係がある。水素レスポンスが低いとは、 $\alpha$ -オレフィン重合体のメルトフローレイトを高めるために重合系内に多量の水素を必要とすることであり、水素レスポンスが高いとは同じメルトフローレイトの $\alpha$ -オレフィン重合体を得る場合に水素レスポンスが低い場合ほどの水素量を必要としない。従って、水素レスポンスが低いと、過剰の量の水素を重合系に導入して $\alpha$ -オレフィン重合体のメルトフローレイトを高めなければならず、生産プロセスにおいて、安全上、耐圧限界のある重合装置では水素分圧が高くなる関係で、重合温度を下げざるを得ず、生産速度ならびに品質に悪影響を及ぼすという問題がある。

また、上記に示した有機ケイ素化合物は、一般にグリニャール試薬などの有機金属化合物を用いて合成されるため、原料試薬が高価である。従って、この方法により合成された有機ケイ素化合物を用いて $\alpha$ -オレフィン重合体を製造することにより、必然的に $\alpha$ -オレフィン重合体自身が高価になり、製造コスト面においても問題がある。

#### 【0007】

- 【特許文献1】特開昭57-63310号公報
- 【特許文献2】特開昭57-63311号公報
- 【特許文献3】特開昭58-83016号公報
- 【特許文献4】特開昭59-58010号公報
- 【特許文献5】特開昭60-44507号公報
- 【特許文献6】特開昭62-11705号公報
- 【特許文献7】特開昭63-223008号公報
- 【特許文献8】特開昭63-259807号公報
- 【特許文献9】特開平2-84404号公報
- 【特許文献10】特開平4-202505号公報
- 【特許文献11】特開平4-370103号公報
- 【特許文献12】特開平2-84404号公報
- 【特許文献13】特開昭63-223008号公報
- 【特許文献14】特開平9-40714号公報
- 【特許文献15】特開平8-3215号公報
- 【特許文献16】特開平8-100019号公報
- 【特許文献17】特開平8-157519号公報
- 【特許文献18】特開平8-143620号公報
- 【特許文献19】特開平8-120021号公報
- 【特許文献20】特開平8-143621号公報
- 【特許文献21】特開平8-231663号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、熔融流動性が良好で、製造コストの低い $\alpha$ -オレフィン重合体あるいは共重合体を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明は、下式(1)及び(2)で表わされるシラン化合物の混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分に関する。

【0010】

【化1】



【0011】

【化2】



(但し、式(1)において、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～12の炭化水素基又は第1級アミノ基又は第2級アミノ基を示し、式(2)において、 $\text{R}^3$ は炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の第1級アミノ基、炭素数1～12の第2級アミノ基を示し、 $\text{R}^3$ は同一であって異なっても良い。但し、式(1)と(2)は同一化合物でない。)

【0012】

また、本発明は、下式(3)及び(4)で表わされるシラン化合物の混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分に関する。

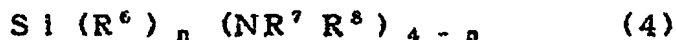
【0013】

【化3】



【0014】

【化4】



(但し、(3)において、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4の炭化水素基を示し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～12の炭化水素基又は水素を示し、 $\text{R}^5$ は炭素数1～12の炭化水素基を示し、(4)において $\text{R}^6$ は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～4のアルコキシ基を示し、 $\text{R}^6$ は同一であっても異なっても良い。 $n$ は1～2又は4である。)

【0015】

また、本発明は、該シラン化合物が、第1段で、 $\text{SiX}_4$  (但し、 $\text{X}$ はハロゲンである。)で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  (但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4の炭化水素基である。)で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $\text{XS}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランとした後、第2段で $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{NH}$  (但し、 $\text{R}^9$ は炭素数1～12の炭化水素基又は水素、 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)で示されるアルキルアミンを反応させたものであることを特徴とする上記の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分に関する。

【0016】

また、本発明は、該式(1)又は(3)で表される化合物がジエチルアミノトリエトキシシランであり、該式(2)又は(4)で表される化合物がビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランであることを特徴とする上記の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分に関する。

【0017】

また、本発明は、上記の触媒成分が含まれたことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒に関する。

【0018】

また、本発明は、[A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、[C] 上記の触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒に関する。

## 【0019】

また、本発明は、上記の触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関する。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明における触媒成分は、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、且つ、溶融流動性の良い $\alpha$ -オレフィン重合体を安価に製造することができる。特に、従来の触媒系に比べて、水素レスポンスが大幅に改良されたことにより、生産性を犠牲にすることなく、高剛性、且つ、溶融流動性の良い $\alpha$ -オレフィン重合体を得ることができる。また、本発明の触媒系を用いることにより、ブロック率が10～50wt%のエチレン-プロピレンブロック共重合体や、リアクターメイドTPOの製造も可能である。本発明の触媒成分である有機ケイ素化合物は、従来の高価な有機金属化合物を用いず、また、その触媒成分の合成時における蒸留精製工程が簡略化できるため、製造コストの低い有機ケイ素化合物を合成できる。即ち、本発明の触媒成分を用いれば、 $\alpha$ -オレフィン重合体を安価に製造することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

本発明において、成分[A]としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする固体触媒成分を用いる。成分[A]の固体触媒成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、特開昭5-55405号公報、特開昭56-45909号公報、特開昭56-163102号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-115408号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭58-138707号公報、特開昭59-149905号公報、特開昭60-23404号公報、特開昭60-32805号公報、特開昭61-18330号公報、特開昭61-55104号公報、特開昭63-3010号公報、特開平1-315406号公報、特開平2-77413号公報、特開平2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。

## 【0022】

固体触媒成分[A]の代表的な製造方法として、(1)マグネシウム化合物、電子供与体、ハロゲン化チタン化合物を共粉碎、あるいは溶媒中で分散、溶解により接触させて調製する方法、(2)トルエン等の溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加、反応させて触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

## 【0023】

固体触媒成分[A]の調製に使用できるマグネシウム化合物としては、ハロゲン化マグネシウム、ジアルコキシマグネシウムが挙げられる。ハロゲン化マグネシウムとしては具体的に塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、フッ化マグネシウムが挙げられ、特に塩化マグネシウムが好ましい。ジアルコキシマグネシウムとしては具体的に、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジ*n*-プロポキシマグネシウム、ジ*n*-ブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシ*n*-プロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられ、特にジエトキシマグネシウム、ジ*n*-ブトキシマグネシウムが好ましい。また、これらのジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムをハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物の存在下にアルコールと反応させて調製したものでも良い。前記のジアルコキシマグネシウムは、単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

## 【0024】

固体触媒成分[A]の調製に用いるジアルコキシマグネシウムの形状としては、顆粒状、粉末状であり、不定形あるいは球形のものを用いることができる。例えば球形のジアルコキシマグネシウムを用いた場合、モルフォロジーが良好で、しかも粒径分布の狭い $\alpha$ -オレフィン単独重合体、あるいは他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体パウダーが得られるた



め、パウダー流動性が良く、製造時に、ホッパーやライン閉塞等の問題の解消に繋がる。

#### 【0025】

固体触媒成分 [A] の調製に使用できるハロゲン化チタン化合物の具体例としては、テトラクロロチタン、テトラブロモチタンのテトラハライドチタンや、トリクロロメトキシチタン、トリクロロエトキシチタン、トリクロロプロポキシチタン、トリクロロブトキシチタン、トリブロモメトキシチタン、トリブロモエトキシチタン、トリブロモプロポキシチタン、トリブロモブトキシチタン等のトリハライドアルコキシチタンや、ジクロロジメトキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジプロポキシチタン、ジクロロジブトキシチタン等のジハライドジアルコキシチタンや、クロロトリメトキシチタン、クロロトリエトキシチタン、クロロトリプロポキシチタン、クロロトリブトキシチタン等のハライドトリアルコキシチタンを挙げることができる。特に、テトラクロロチタンが好ましい。これらのハロゲン化チタン化合物は単独で使用しても良いし、2種類以上併用しても良い。

#### 【0026】

固体触媒成分 [A] の調製に使用する電子供与体としては、ルイス塩基性の化合物であり、好ましくは芳香族ジエステル、好ましくは、オルトフタル酸ジエステルである。オルトフタル酸ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジメチル、オルトフタル酸エチルメチル、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸エチル *n*-プロピル、オルトフタル酸ジ *n*-プロピル、オルトフタル酸 *n*-ブチル *n*-プロピル、オルトフタル酸 *n*-ブチルエチル、オルトフタル酸イソブチルエチル、オルトフタル酸ジ *n*-ブチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジ *n*-ペンチル、オルトフタル酸ジイソペンチル、オルトフタル酸ジ *n*-ヘキシル、オルトフタル酸ビス 2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ *n*-ヘプチル、オルトフタル酸ジ *n*-オクチルなどが挙げられ、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジ *n*-プロピル、オルトフタル酸ジ *n*-ブチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジ *n*-ヘプチル、オルトフタル酸ビス 2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ *n*-オクチルが特に好ましい。これらのオルトフタル酸ジエステルは単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

#### 【0027】

また、電子供与体として、特開平 3-706 号公報、特開平 3-62805 号公報、特開平 4-270705 号公報、特開平 6-25332 号公報に示されているような 2 個以上のエーテル基を有する化合物も好ましく用いることができる。さらには、電子供与体として、再公表 WO00/39171 に示されているような炭素数 2~8 の直鎖状あるいは分岐鎖状アルキル基を有するマレイン酸ジエステルを用いても良い。これらのマレイン酸ジエステルの中では特にマレイン酸ジ *n*-ブチルが好ましい。

#### 【0028】

本発明の有機アルミニウム化合物成分 [B] としては、アルキルアルミニウム又はジエチルアルミニウムクロライドの様なアルキルアルミニウムハライドなどが使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましく、具体的にはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ *n*-プロピルアルミニウム、トリ *n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ *n*-ヘキシルアルミニウム、トリ *n*-オクチルアルミニウムなどが挙げられる。この中でも特にトリエチルアルミニウムが好ましい。前記有機アルミニウム化合物は単独で使用しても良いが、2種類以上の混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって得られるポリアルミノキサンも同様に使用することができる。

#### 【0029】

$\alpha$ -オレフィンの重合触媒として有機アルミニウム化合物成分 [B] の使用量は、固体触媒成分 [A] のチタンに対するモル比 (A1/Ti) で、0.1~2000、好ましくは 50~1000 である。

#### 【0030】

本発明においては、上記の [A] 及び [B] に、成分 [C] として、前記該式 (1) で

表わされる有機ケイ素化合物と前記該式(2)で表わされる有機ケイ素化合物との混合物を加えた触媒系で $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合する。

【0031】

該式(1)において $R^1$ は炭素数1~4の炭化水素基であり、炭素数1~4の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基などが挙げられる。特に好ましくはエチル基である。

【0032】

該式(1)において $R^2$ は炭素数1~12の炭化水素基又は第1級アミノ基又は第2級アミノ基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチル $n$ -プロピルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基、メチル $n$ -プロピルアミノ基、メチルイソプロピルアミノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリル基、パーヒドロキノリル基、パーヒドロイソキノリル基などが挙げられる。特に好ましくはジエチルアミノ基である。

【0033】

該式(1)又は(3)で表わされる有機ケイ素化合物成分[C]としては、ジメチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリ $n$ -プロポキシシラン、ジ $n$ -プロピルアミノトリエトキシシラン、メチル $n$ -プロピルアミノトリエトキシシラン、 $t$ -ブチルアミノトリエトキシシラン、エチル $n$ -プロピルアミノトリエトキシシラン、エチルイソプロピルアミノトリエトキシシラン、及びメチルエチルアミノトリエトキシシランなどが挙げられる。好ましくは、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシランが挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

【0034】

また、該式(2)又は(4)で表わされる有機ケイ素化合物成分[C]としては、ビス(ジメチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジ $n$ -プロポキシシラン、ビス(ジ $n$ -プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(メチル $n$ -プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス( $t$ -ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチル $n$ -プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(メチルエチルアミノ)ジエトキシシランなどのビスアミノシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ $n$ -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ $n$ -ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ $s$ -ブトキシシラン、テトラ $t$ -ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、エチルジメトキシエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、エチルジエトキシメトキシシラン、トリエトキシメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルアミノジエトキシメトキシシランが挙げられ、これらの有機ケイ素化合物は単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

【0035】

本発明で用いる成分[C]は、例えば、酸触媒の存在下でテトラハロシランとテトラアルコキシシランを反応させて、ハロゲン化トリアルコキシシランとした後、引き続いてアルキルアミンとハロゲン化トリアルコキシシランを反応させてアルキルアミノトリアルコキシシランを合成することができる。

【0036】

本発明で用いる成分[C]のジエチルアミノトリエトキシシランは、例えば、酸触媒の存在下でテトラクロロシランとテトラエトキシシランを1:3のモル比で反応させて、クロロトリエトキシシランとした後、引き続いて、ジエチルアミンとクロロトリエトキシシ

ランを当量反応させて合成することがでる。この時、同時にビス（ジエチルアミノ）ジェトキシシラン及びトリス（ジエチルアミノ）エトキシシラン、ヘキサエトキシジシロキサンが副生することもある。

【0037】

成分[C]の使用量は成分[B]のアルミニウムに対するモル比(Si/Al)で0.001~10、好ましくは0.005~5、特に好ましくは、0.01~1である。

【0038】

本発明における $\alpha$ -オレフィンの重合法としては、プロパン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触して重合を行う気相重合法、あるいは液化状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法などが採用できる。また、前記重合法において、連続重合、バッチ重合のいずれで行っても良く、重合反応を単段で行っても良いし、上記重合法を組み合わせて多段で行っても良い。

【0039】

上記重合法において、重合圧力は0.1~20MPa、好ましくは0.5~6MPa、重合温度は10~150℃、好ましくは30~100℃、特に好ましくは60~90℃である。重合時間は通常0.1~10時間、好ましくは0.5~7時間である。

【0040】

また、本発明では、エチレンあるいは $\alpha$ -オレフィンを前記の各種重合方法に従って予備重合してから、 $\alpha$ -オレフィンの本重合を行うことが好ましい。予備重合の効果としては、重合活性の向上、重合体の立体規則性の向上、重合体のモルフォロジーの安定化などが挙げられる。あらかじめ触媒固体成分[A]と有機アルミニウム化合物成分[B]及び成分[C]とを接触処理し、限定された量のエチレンあるいは $\alpha$ -オレフィンを重合することにより予備重合処理固体を調製することができる。また、場合によっては、エチレンあるいは $\alpha$ -オレフィンを重合せずに触媒固体成分[A]と有機アルミニウム成分[B]及び成分[C]とを接触処理した予備処理固体を調製することができる。

【0041】

本発明の接触処理としては、成分[A]、成分[B]、成分[C]を混合し、通常、0~100℃で0.1~10時間反応する。各成分の混合順序は、特に限定されないが、通常、成分[A]、成分[B]、成分[C]の順が好ましい。接触処理した後に、*n*-ヘプタンなどの不活性炭化水素溶媒で固体を洗浄、ろ過、分離して、予備重合あるいは本重合の触媒固体成分として用いる。

【0042】

本発明における予備重合は、気相重合法、スラリー重合法、バルク重合法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0043】

予備重合時間は通常、0.1~10時間であり、触媒固体成分1g当たり0.1~100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。触媒固体成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく、触媒残渣が多くなり、また $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性も充分でない。また、100gをこえると、重合活性及び $\alpha$ -オレフィン重合体の結晶性が低下する場合がある。予備重合温度は、0~100℃、好ましくは10~70℃で各触媒成分の存在下に行う。50℃をこえるような高い温度で予備重合を行う場合は、エチレンあるいは $\alpha$ -オレフィン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。そうでないと触媒固体成分1g当たり0.1~100gの予備重合体の生成を制御することが困難であり、また、本重合で重合活性が低下したり、得られる $\alpha$ -オレフィン重合体の結晶性が低下したりする。

【0044】

予備重合時の有機アルミニウム化合物成分[B]の使用量は、通常、触媒固体成分[A]のチタンに対してAl/Tiモル比で0.5~1000、好ましくは1~100である

。成分[C] ジエチルアミノトリエトキシシランの使用量は、通常、成分[B]のアルミニウム対してSi/Alモル比で0.01~5、好ましくは0.05~1である。また予備重合時に、必要に応じて水素を共存させることができる。

【0045】

本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性、融点及び分子量を有する $\alpha$ -オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、水素分圧0.05~3の範囲である。

【0046】

本発明において、 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-オクテンなどを挙げることができる。本発明ではフィルムのヒートシール温度を下げるため、融点を下げたり、フィルムの透明性を高めるなどの目的で $\alpha$ -オレフィンの重合において他の $\alpha$ -オレフィンと共重合することもできる。

【0047】

また、 $\alpha$ -オレフィン重合体からの成形品の低温衝撃強度を高めるために上記 $\alpha$ -オレフィンの単独重合、あるいは他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合の後に、更に2種類以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合するいわゆるブロック共重合体の製造も行うことができる。

【0048】

エチレン-プロピレンブロック共重合体を製造する場合においては、具体的には、第1工程でプロピレンの単独重合あるいはエチレンとプロピレンの共重合を行い、引き続いて、第2工程でエチレンとプロピレンを共重合することが好ましい。更に、第1工程、第2工程ともに多段重合を行っても良い。第1工程で得られるポリプロピレンのメルトフローレイトの範囲は0.1~2000、好ましくは30~1000、特に好ましくは100~700である。また、第1工程で得られるポリプロピレンの立体規則性はメソペンダット分率(mmm)で97.5%以上、好ましくは98.0%以上、特に好ましくは98.2%以上である。第2工程で生成するエチレンとプロピレンの共重合体の割合(ブロック率=(エチレンとプロピレンの共重合体生成量/全ポリマー量) $\times 100$ )の範囲は1~50wt%、好ましくは5~35wt%である。

【0049】

本発明における触媒系は、水素レスポンスが良好で、重合活性が高く、しかも得られる $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性が高く、熔融流動性が良い。

【0050】

本発明で得られる $\alpha$ -オレフィン重合体は、立体規則性が高いため、射出成形体の剛性、耐熱性、引張り強度などの機械物性に優れるため、射出成形体の薄肉化に有益である。また、熔融流動性が良いため、射出成型サイクルの短縮、射出成型体のフローマークに代表される成形体の外観不良の解消がはかれる。さらには他の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体により耐衝撃性を付与することができ、熔融流動性が良く、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた $\alpha$ -オレフィン重合体を得ることができる。本発明で得られる $\alpha$ -オレフィン重合体は、単独で用いるだけでなく、コンパウンド用材として、他のプラスチック、エラストマーとのブレンド、更にグラスファイバー、タルクなどの無機、有機フィラーの強化剤、その他結晶核剤を混合使用でき、特に限定されないが自動車、家電などの構造材料として優れた性能を発揮できる。

【実施例】

【0051】

以下に本発明の実施例を説明する。但し、本発明は以下の実施例の記載により何ら制限されるものではない。

【0052】

実施例1

有機ケイ素化合物である成分[C]は、以下に示す通りに合成した。先ず、充分に窒素置

換したマグネットシール攪拌機及び滴下ロートを備えた容量 1 L の 4 つ口フラスコに、テトラクロロシラン 0.14 mol、テトラエトキシシラン 0.34 mol、トリフルオロ酢酸 0.022 mol を順次導入し、室温下で 3 時間反応後、更に 60℃ にて 7 時間反応させた。その後引き続いて、あらかじめ滴下ロートに導入しておいたジエチルアミン 1.92 mol を滴下した。滴下終了後、室温にて 9 時間反応を行った。反応終了後、反応液を一部採取して、ガスクロマトグラフィーで目的物が生成しているのを確認した後に、窒素雰囲気下、G3 ガラスフィルターを備えた容器にフラスコ内の反応液を全て移液し、0.01 MPa の低圧窒素で加圧ろ過を行った。更に、ろ液であるジエチルアミンの塩酸塩を n-ヘプタンでろ液中に目的物が確認できなくなるまで洗浄、ろ過を繰り返した。ろ液ならびにろ液洗浄混合液は減圧下、濃縮して n-ヘプタン等の溶媒成分を留去し、目的物を回収した。目的物の外観は無色透明の液体で、沸点は 58.0℃/5 mmHg であった。

#### 【0053】

成分 [C] の純度はガスクロマトグラフィーのピーク面積比より検量線を用いて求めた重量% で表す。ガスクロマトグラフィーの装置は GC-14A (Shimadzu 社製) を用い、検出器は水素炎イオン検出器を用いた。カラムは G-100、20 m、内径 1.2 mm、膜厚 2 μm (ジーエルサイエンス社製) を用いた。インジェクション温度及びディテクター温度は 280℃ で、昇温条件としては、初期カラム温度を 70℃ で 10 分間保持した後、16℃/min の速度で 260℃ まで昇温し、その後 260℃ で 10 分間保持した。

#### 【0054】

上記の条件でガスクロマトグラフィー分析を行った結果、生成物の組成はジエチルアミノトリエトキシシランが 91.5 重量%、ジエチルアミンが 0.1 重量%、テトラエトキシシランが 1.6 重量%、ジエチルアミノジエトキシシランが 1.1 重量%、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランが 5.2 重量%、ヘキサエトキシジシロキサンが 0.5 重量% であった。生成物の同定はガスマスクロマトグラフィーで行ったので、そのマススペクトルを図 2~7 に示す。

#### 【0055】

プロピレンの重合の際に用いた固体触媒成分 [A] は、市販の東邦キャタリスト社製 THC-JC 型を使用した。Ti 含有量は、1.7 wt% であった。

#### 【0056】

プロピレンの重合は、攪拌機付の内容積 2 L のステンレス製オートクレーブを用いて行った。まず、オートクレーブ内部を窒素で十分に置換した後、触媒固体成分 [A] の n-ヘプタンスラリーをチタン原子換算で 0.0025 mmol 及び有機アルミニウム化合物成分 [B] としてトリエチルアルミニウム 2 mmol、有機ケイ素化合物成分 [C] として前記で得られた純度 91.5 重量% のジエチルアミノトリエトキシシラン 0.36 mmol 入れ、次いで 0.4 MPa の水素、液化プロピレン 1.2 L を順次導入した。オートクレーブ内を 10℃ に冷却し、10 分間予備重合した。引き続き、オートクレーブ内を 70℃ に昇温し、更に 70℃ で 1 時間、重合を行った。この時の重合圧力は 3.8 MPa であった。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を 60℃ で 20 時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。結果を表 1 に示した。

#### 【0057】

重合活性とは、固体触媒 1 g 当たり、重合時間 1 時間で得られた α-オレフィン重合体の収量 (g) を表す。

#### 【0058】

H、I とは α-オレフィン重合体を沸騰 n-ヘプタンで 6 時間抽出試験を行った時の割合 (不溶分重合体の重量/仕込み重合体の重量 × 100) を示す。

#### 【0059】

メルトフローレイト (MFR) は、ASTM-D1238 に準拠して測定した。230℃、2.16 Kg の加重下で 10 分間の熔融重合体の重量 (g) を表す。メルトフローレ

イトは水素レスポンスの指標として用いた。即ち、同一水素濃度における $\alpha$ -オレフィン重合条件下において、その数値が高ければ水素レスポンスが高く、低ければ水素レスポンスが低いとした。

#### 【0060】

$\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性の指標であるマイクロタクティシティーを調べたメソペンタッド分率 (mmmm) %は、プロピレン重合体においてMacromolecules 8, 687 (1975) に基づいて帰属した $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのピーク強度比より算出した。 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは、日本電子製 EX-400の装置を用い、TMSを基準とし、温度130℃、 $o$ -ジクロロベンゼン溶媒を用い、スキャン回数を8000回で測定した。

#### 【0061】

##### 実施例 2

有機ケイ素化合物成分[C]は、以下に示す通りに合成した。先ず、十分に窒素置換した滴下ロートを備えた容量100mlの3つ口フラスコに、ジエチルアミン30mlを導入し、あらかじめ滴下ロートに導入しておいたジクロロジエトキシシラン0.015molを室温下で滴下した。滴下終了後、ジエチルアミン30mlを追加し、室温にて4時間反応を行った。反応終了後、反応液を一部採取して、ガスクロマトグラフィーで目的物が生成しているのを確認した後に、窒素雰囲気下、G3ガラスフィルターを備えた容器にフラスコ内の反応液を全て移液し、0.01MPaの低圧窒素で加圧ろ過を行った。更に、ろ液であるジエチルアミンの塩酸塩をジエチルアミンでろ液中に目的物が確認できなくなるまで洗浄、ろ過を繰り返した。ろ液ならびにろ液洗浄混合液は減圧下、濃縮して溶媒成分を留去し、蒸留精製して目的物を回収した。目的物の外観は無色透明の液体で、沸点は109℃/9mmHgであり、ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物の組成は、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランが97.7重量%、ジエチルアミンが0.7重量%、ジエチルアミノジエトキシメトキシシランが0.2重量%、ジエチルアミノトリエトキシシランが0.8重量%、ヘキサエトキシジシロキサンが0.6重量%であった。

#### 【0062】

上記で得られた97.7重量%のビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランと実施例1で得られた91.5重量%のジエチルアミノトリエトキシシランを1:1の重量比で混合した。この混合物を成分[C]として用いた以外は、実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示す。

#### 【0063】

##### 比較例 1

有機ケイ素化合物成分[C]として、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示す。

#### 【0064】

【表1】

	重合活性	MFR	H.I	mmmm
	g-PP/g-Cat.hr	g/10min	%	%
実施例1	41,400	400	96.8	98.8
実施例2	41,500	533	95.6	98.6
比較例1	42,600	76.5	97	98.2

【図面の簡単な説明】

#### 【0065】

【図1】 本発明の触媒成分の調製過程及び重合方法を示すフローチャートである。

【図2】 ジエチルアミンのマススペクトルである。

【図3】 テトラエトキシシランのマススペクトルである。

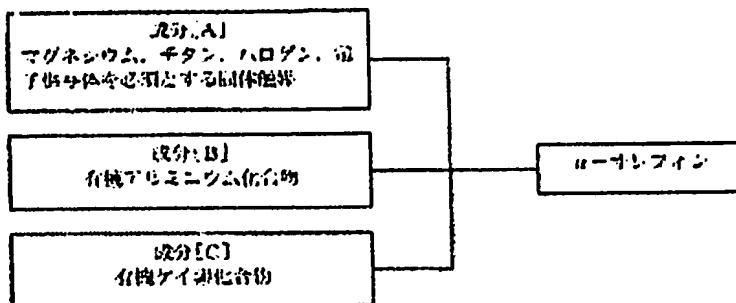
【図4】 ジエチルアミノジエトキシメトキシシランのマススペクトルである。

- 【図5】 ジエチルアミノトリエトキシシランのマススペクトルである。
- 【図6】 ビス（ジエチルアミノ）ジエトキシシランのマススペクトルである。
- 【図7】 ヘキサエトキシジシロキサンのマススペクトルである。

## 【書類名】図面

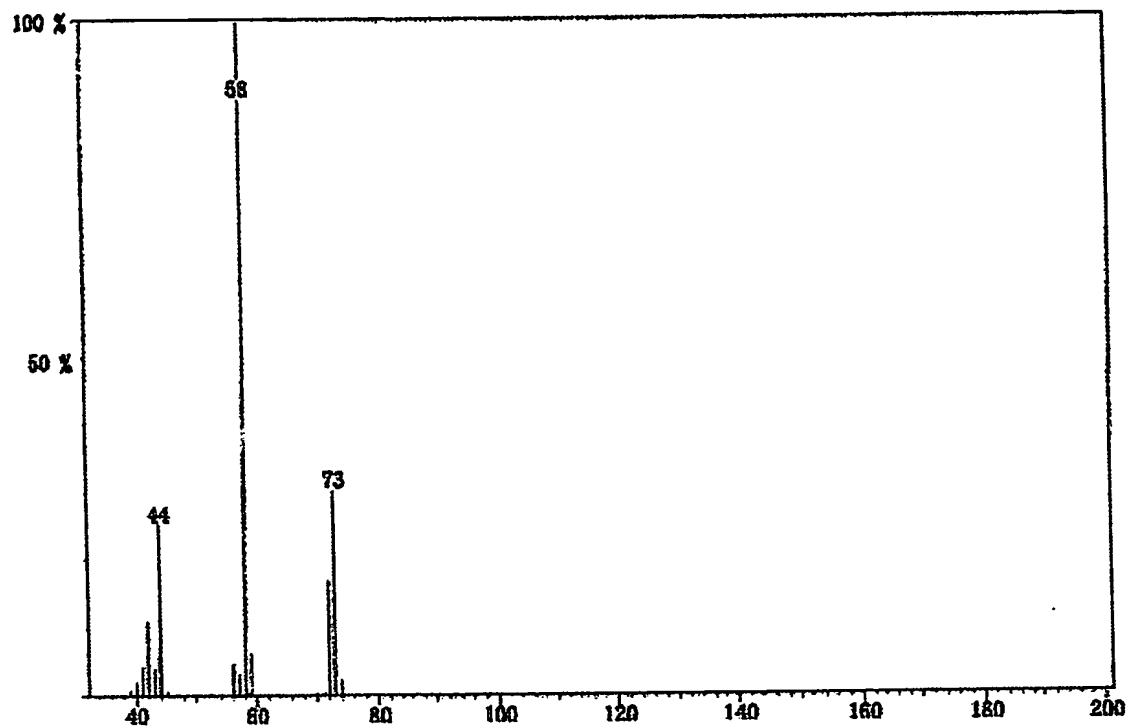
## 【図1】

(141)



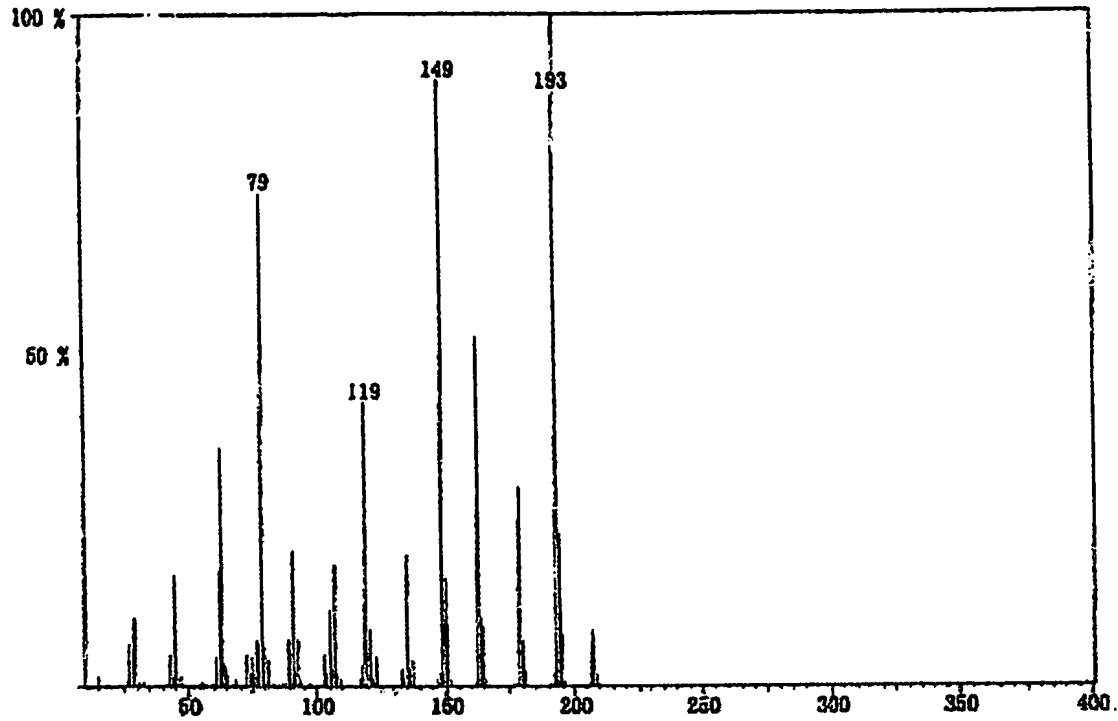
一般式:  $\text{Si}1(\text{R}^1)_2\text{R}^2$  と  $\text{Si}1\text{R}^3$  との混合物である有機ケイ素化合物成分  
 (但し、式中の  $\text{R}^1$  は炭素数1~4の炭化水素基、 $\text{R}^2$  は炭素数1~12の炭化水素基又は第1級アミノ基又は第2級アミノ基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12の第1級アミノ基、炭素数1~12の第2級アミノ基のいずれかで、同一分子上の4つの  $\text{R}^2$  は同一であってもよいし異なってもよい。上式の前者と後者は同一化合物ではない。)

## 【図2】

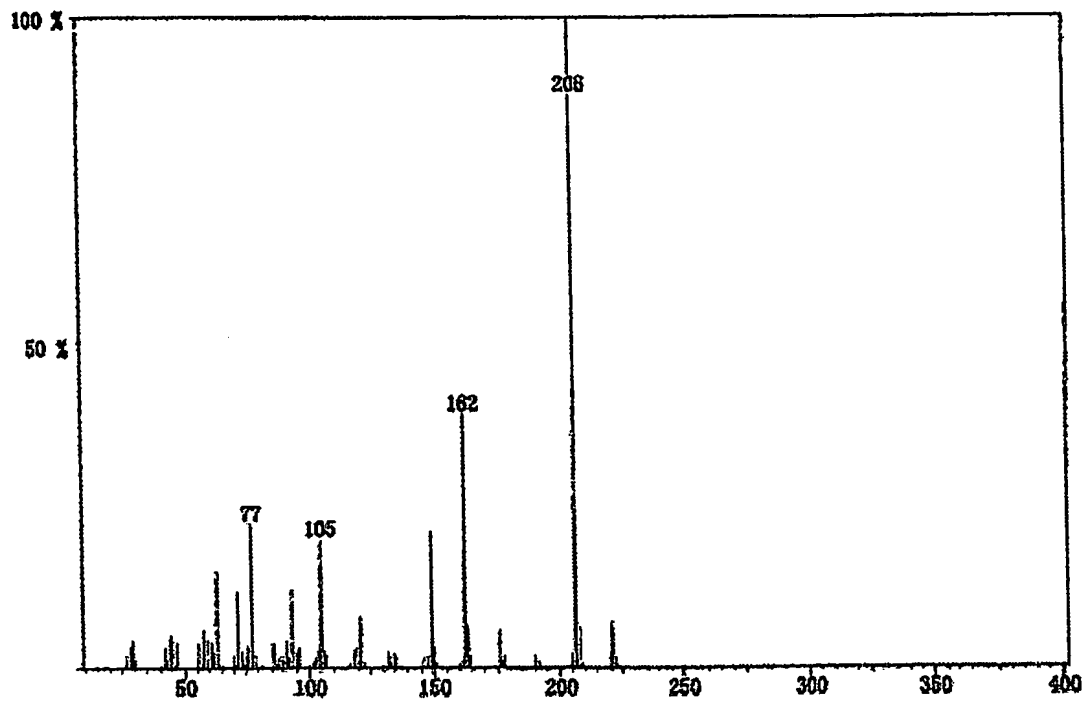




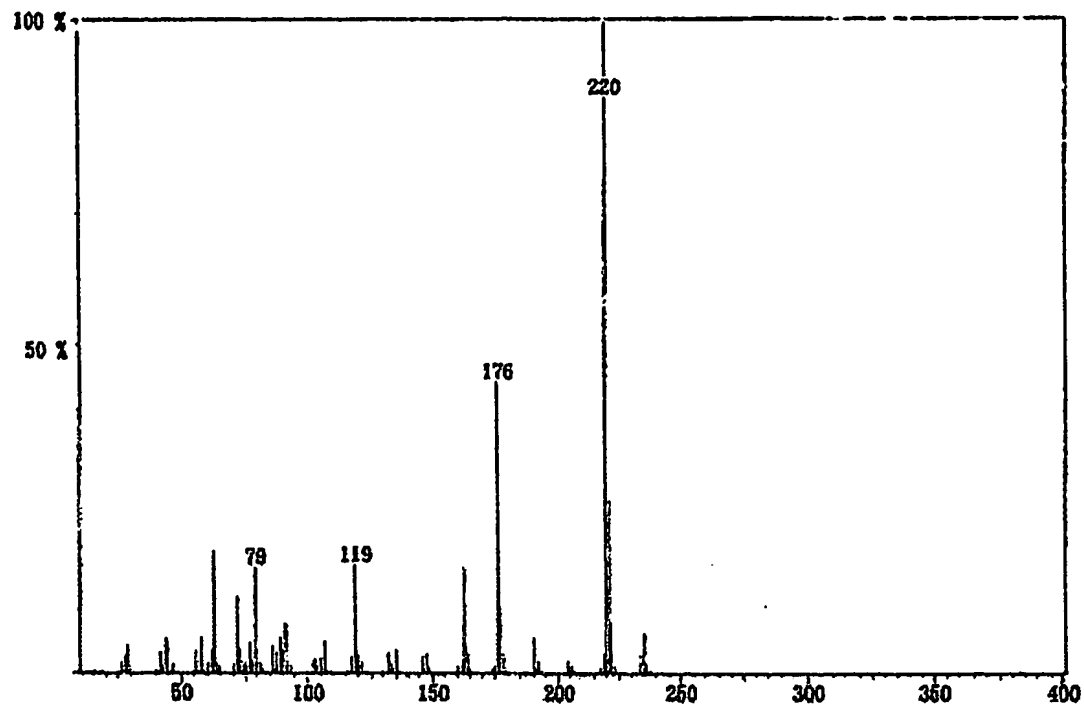
【図 3】



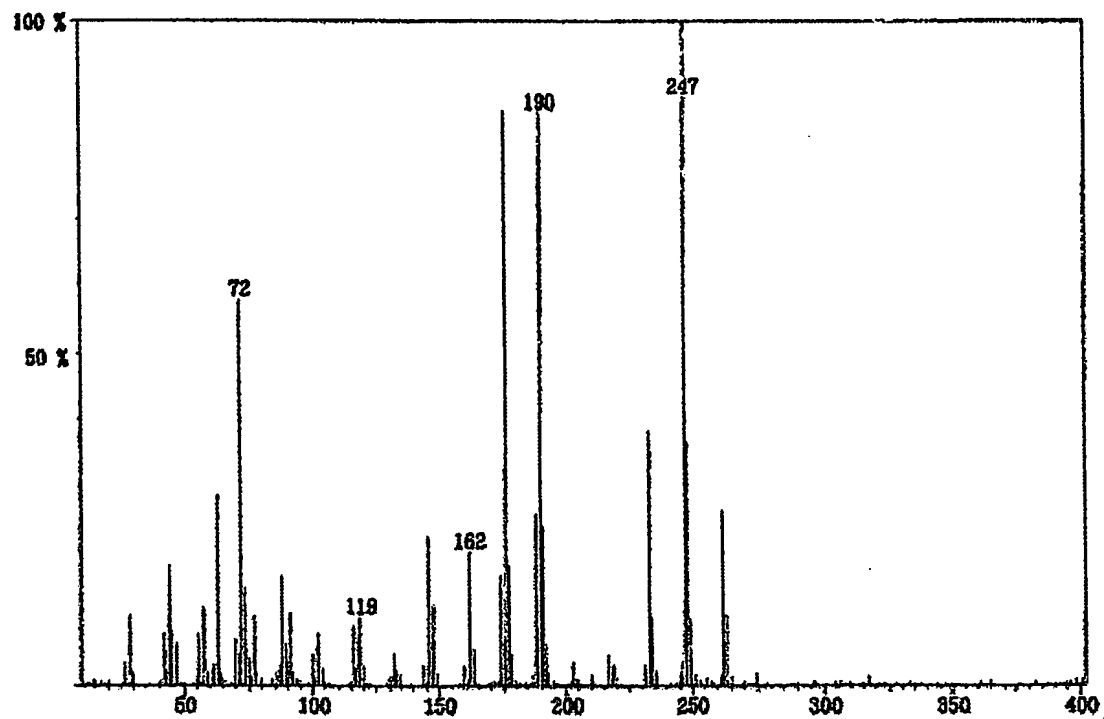
【図 4】



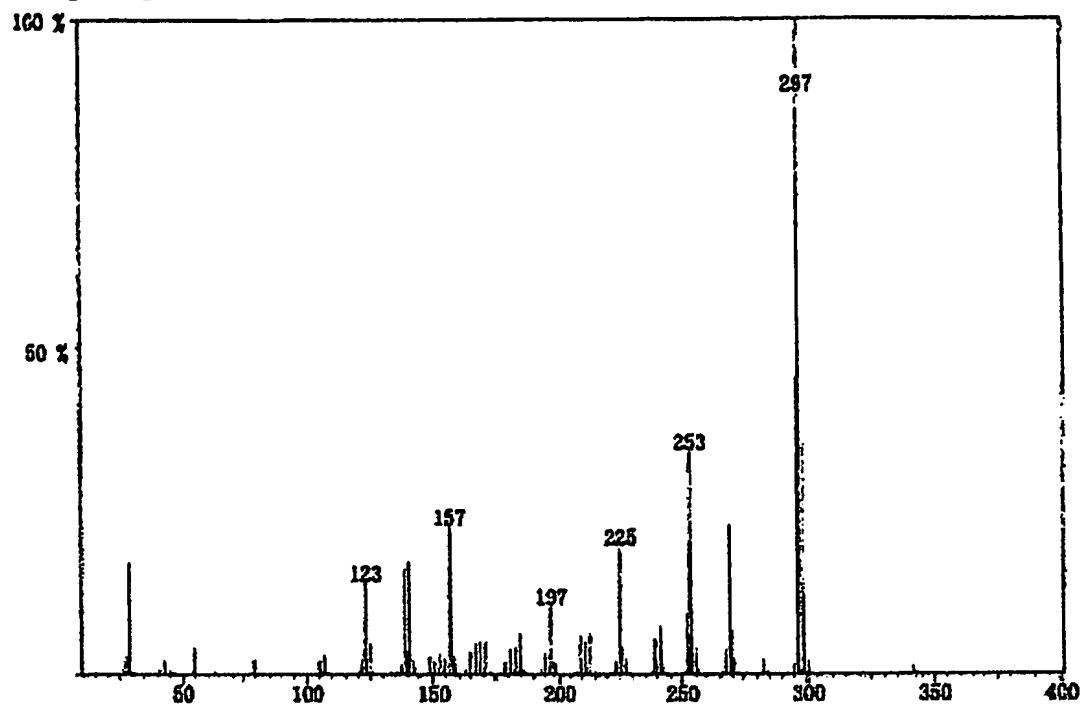
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、熔融流動性が良好で、製造コストの低い $\alpha$ -オレフィン重合体あるいは共重合体を提供することを目的とする。

【解決手段】 特定のアミノシラン化合物の混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分、並びに、該アミノシラン化合物が、第1段で、 $\text{SiX}_4$ （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ （但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で $\text{R}^2_2\text{NH}$ （但し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させたものであることを特徴とする上記の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-417477
受付番号	50302065287
審類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月16日

特願 2 0 0 3 - 4 1 7 4 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012839

International filing date: 03 September 2004 (03.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-417477  
Filing date: 16 December 2003 (16.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse